

# 《四川省页岩气水污染物排放标准（征求意见稿）》

## 编制说明

### 1 项目背景

#### 1.1 任务来源

根据四川省市场监督管理局下达的《关于下达 2023 年度地方标准制修订项目立项计划（第三批）的通知》，参照《国家环境保护标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的有关要求，由四川省环境工程评估中心牵头，生态环境部环境工程评估中心协作参与起草，四川省生态环境厅和四川省市场监督管理局联合制订，于 202X 年 X 月 X 日发布，202X 年 X 月 X 日正式实施，项目统一编号为 X。

#### 1.2 工作过程

接到任务后，承担单位成立了标准编制组，开展了相关工作，主要工作过程如下：

##### （1）前期调研

收集行业发展资料数据，了解掌握行业发展现状和趋势，以及行业环境保护的基本情况。对国家环境管理需求和省内外页岩气开采废水排放控制标准体系进行了研究，特别是对《四川省水污染物排放标准》（DB51/190-93）执行情况及存在的问题进行了总结分析，明确了本标准的定位及适用范围。按照不同环境管控需求，对省内自贡、内江、宜宾、泸州等页岩气主产区页岩气开采废水的排放管控情况进行了重点调查，在前期完成“页岩气水污染排放标准研究”课题的基础上，进一步收集整理省内页岩气废水集中处理企业进出水水质数据，并开展了补充监测，分析评估了四川省现有页岩气开采企业主要水污染物排放水平。

##### （2）形成征求意见稿

在前期调研的基础上，编制组对省内页岩气开采废水处理企业开展了深入调研。收集了省内主要页岩气开采废水处理企业基本情况和废水排放数据；对长宁和威远区块钻井液（包括油基和水基）、钻井废水、压裂液（包括滑溜水和聚合物类）、压裂返排液样品，参照《污水综合排放标准（GB8978-1996）》中的污染因子，并结合钻井液及压裂液的特征污染物，综合考虑生物毒性和天然放射性、二噁英等因素，对采集的样品进行了全面监测。在此基础上，分析现有企业水污染物排放水平，并与页岩气开发企业和有关专家进行研讨，经反复修改，形成标准征求意见稿及编制说明。

##### （3）征求意见稿技术审查

2023 年 3 月 16 日，四川省环境工程评估中心在成都组织召开了《四川省页岩气水污染

物排放标准(征求意见稿)》专家咨询会，会上专家及代表听取了编制单位四川省环境工程评估中心对《四川省页岩气水污染物排放标准(征求意见稿)》(以下简称“标准”)及《四川省页岩气水污染物排放标准编制说明(征求意见稿)》(以下简称“编制说明”)的汇报，经认真讨论和评议，“标准”及“编制说明”内容符合相关技术规范，架构设置合理，指标体系及限值确定科学，体现了行业特点，对四川省页岩气开采企业和页岩气废水集中处理企业的水污染排放管理具有较强的实际应用指导作用。专家组建议修改完善后可上报提交审查。

#### (4) 与重庆标准的对接

标准征求意见稿形成后，按照川渝标准协同的要求，先后与重庆页岩气水污染排放标准编制单位开展了多轮磋商，对标准规定的因子及其限值进行了充分讨论。总体而言，重庆制定的标准（征求意见稿）比本标准（征求意见稿）宽松，特别是在 COD<sub>Cr</sub>、氨氮等常规指标上。在标准编制过程中，编制组也充分征求了川南 4 市生态环境部门意见，4 市生态环境部门根据受纳水体水文与水质情况，普遍建议指标限值从严，以更好的保护生态环境。经综合考虑，并与重庆方面达成一致，本标准指标限值总体与《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002）一级 A 标规定的限值保持一致。

## 2 行业概况

### 2.1 国内外行业发展概况

过去 10 年，天然气使用量迅速增长，占能源需求增长总量的近三分之一，超过任何其他化石燃料。截至 2020 年底，全球剩余天然气可开采储量为 188.1 万亿 m<sup>3</sup>，其中俄罗斯储量最大，为 37.8 万亿 m<sup>3</sup>，其次为伊朗、卡塔尔、土库曼斯坦、美国和中国。2021 年，全球天然气产量为 40369 亿 m<sup>3</sup>，美国天然气产量位居全球第一，占比达 23.1%，俄罗斯、伊朗、中国、卡塔尔和加拿大紧随其后，分别占比 17.4%、6.4%、5.2%、4.4%和 4.3%。

表 2-1 世界主要国家天然气可采储量及产量

序号	国家	可采储量（万亿 m <sup>3</sup> ）	储量占比	2021 年产量（亿 m <sup>3</sup> ）	产量占比
1	俄罗斯	37.8	20.10%	7017	17.38%
2	伊朗	32	17.01%	2567	6.36%
3	卡塔尔	25	13.29%	1770	4.38%
4	土库曼斯坦	24.6	13.08%	837	2.07%
5	美国	13.8	7.34%	9342	23.14%
6	中国	12.4	6.59%	2053	5.09%
7	沙特阿拉伯	9.23	4.91%	1173	2.91%
8	阿尔及利亚	4.5	2.39%	1008	2.50%
9	加拿大	2.2	1.17%	1723	4.27%
10	挪威	2.1	1.12%	1143	2.83%

自 2000 年以来，北美地区页岩气革命从根本上改变了世界能源格局，页岩气开采成为天然气开发的热点领域。全球页岩气储量为 456 万亿 m<sup>3</sup>，可采资源量为 187 万亿 m<sup>3</sup>，超过常规天然气，其中我国可采资源量为 31.57 万亿 m<sup>3</sup>，位居全球第一，紧接为阿根廷、阿尔及利亚、美国和加拿大。现今世界范围内有 30 多个国家开展了页岩气勘探开发，但目前仅美国、中国、加拿大和阿根廷实现了页岩气商业开发。2021 年，全球页岩气总产量达 8058 亿 m<sup>3</sup>，美国产量为 7638 亿 m<sup>3</sup>，占全球 2021 年页岩气总产量的 94.79%，中国产量为 228 亿 m<sup>3</sup>，剩余开采潜力巨大。

表 2-2 世界主要国家页岩气储量与 2021 年产量

序号	国家	储量 (万亿 m <sup>3</sup> )	储量占比	2021 年产量 (亿 m <sup>3</sup> )	产量占比
1	中国	31.6	16.90%	230	2.85%
2	阿根廷	22.7	12.14%	130	1.61%
3	阿尔及利亚	20	10.70%	/	/
4	美国	17.7	9.47%	7638	94.79%
5	加拿大	16.2	8.66%	60	0.74%

我国天然气主要分布在中西部地区，大部分在四川，以及塔里木盆地、松辽、陕甘青等地区，海上天然气主要分布在南海及东海。近年来，中国天然气产量逐年攀升，2021 年天然气总产量达 2052.6 亿 m<sup>3</sup>，较 2015 年累计增长 61.44%，其中四川产量排名第一，为 529.2 亿，占全国天然气产量的 25.8%，其次为新疆、陕西、内蒙古和广东。

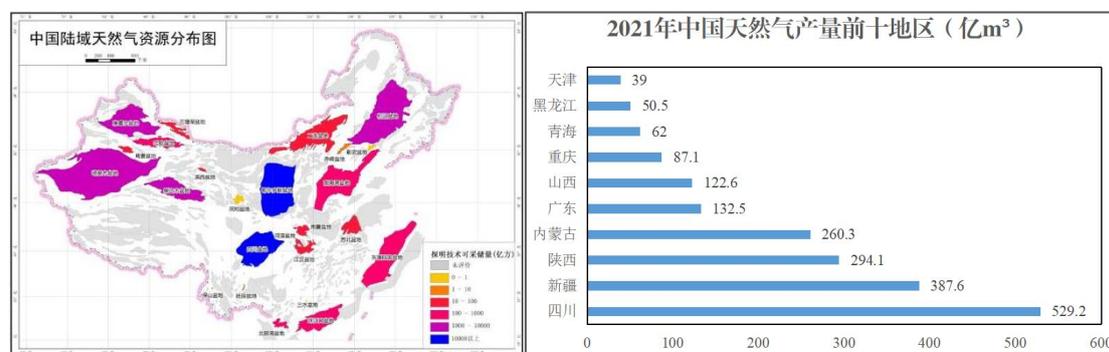


图 2-1 国内天然气储量分布和产量情况

页岩气方面，我国勘探开发起步较晚，自 21 世纪初期引入页岩气概念以来，通过对外合作、自主探索，利用不到 20 年时间实现了突破建产、快速追赶，但目前整体上仍处于早期快速发展阶段，我国页岩气发展历程见下图 2-2。

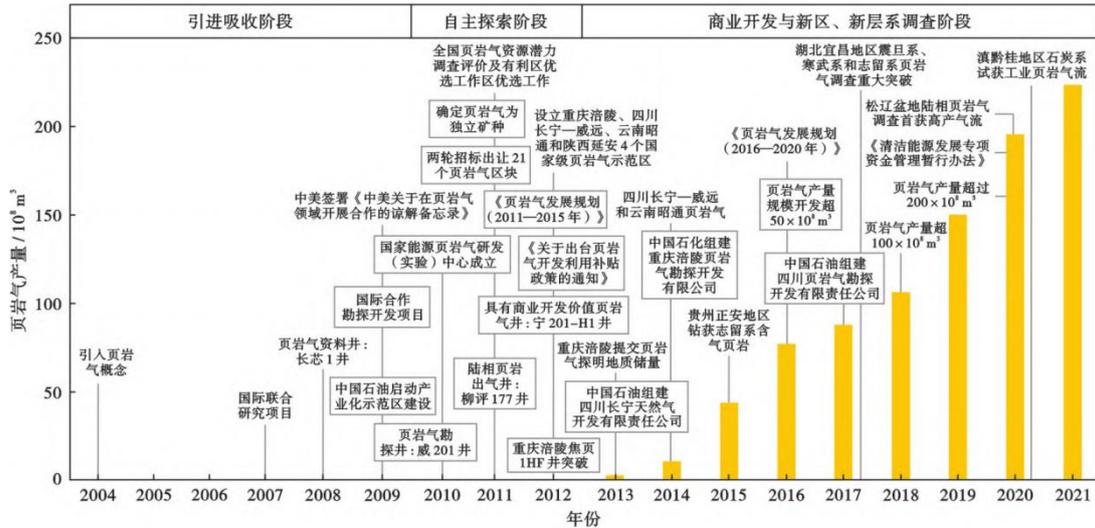


图 2-2 中国页岩气发展历程<sup>[1]</sup>

目前，我国页岩气可采资源量主要分布在四川、松辽、渤海湾、江汉、准噶尔、塔里木等地区，而在探明储量方面，主要集中在中西部，以重庆市和四川省为主。近年来，我国页岩气产量稳步上升，2021年页岩气总产量达230亿m<sup>3</sup>，较2015年累计增长400%，其中四川省页岩气产量为143亿m<sup>3</sup>，占全国页岩气产量的62.2%，位居全国第一。

表 2-3 中国页岩气质量储量与产量情况

年份	查明资源储量 (万亿 m <sup>3</sup> )	页岩气产量 (亿 m <sup>3</sup> )	页岩气产量增速 (%)
2015	1301.8	46	-
2016	1224.1	79	71.74%
2017	1982.9	92	16.46%
2018	2160.2	109	18.48%
2019	3841.8	154	41.28%
2020	4026.2	200.4	30.13%
2021	3659.7	230	14.77%

## 2.2 四川行业发展概况

四川既是长江黄河上游生态安全屏障，也是国家天然气、页岩气战略性矿产资源保障基地。四川盆地是我国天然气最富集的三大盆地之一，其常规天然气总资源量超40万亿m<sup>3</sup>，技术可开发量近10万亿m<sup>3</sup>，经济可开发量5万亿m<sup>3</sup>；其中页岩气资源量为27.5万亿m<sup>3</sup>，以涪陵、威远、长宁和威荣4个页岩气田为主。“十三五”期间，四川省天然气资源新增储量达8500亿m<sup>3</sup>，年开采量为452.4亿m<sup>3</sup>；页岩气资源新增储量达10221.9亿m<sup>3</sup>，年开采量为119.0亿m<sup>3</sup>。近5年，四川省页岩气产量从2016年的34.67亿m<sup>3</sup>增长至2021年的143.4亿m<sup>3</sup>，四川省页岩气产量占天然气产量比从2016年的11.7%增长至2021年的27.5%。

<sup>[1]</sup>张君峰,周志,宋腾,李飞,陈榕,卢妍欣,陈相霖,徐秋晨,王超,王昱萃.中美页岩气勘探开发历程、地质特征和开发利用条件对比及启示[J].石油学报,2022,43(12):1687-1701.

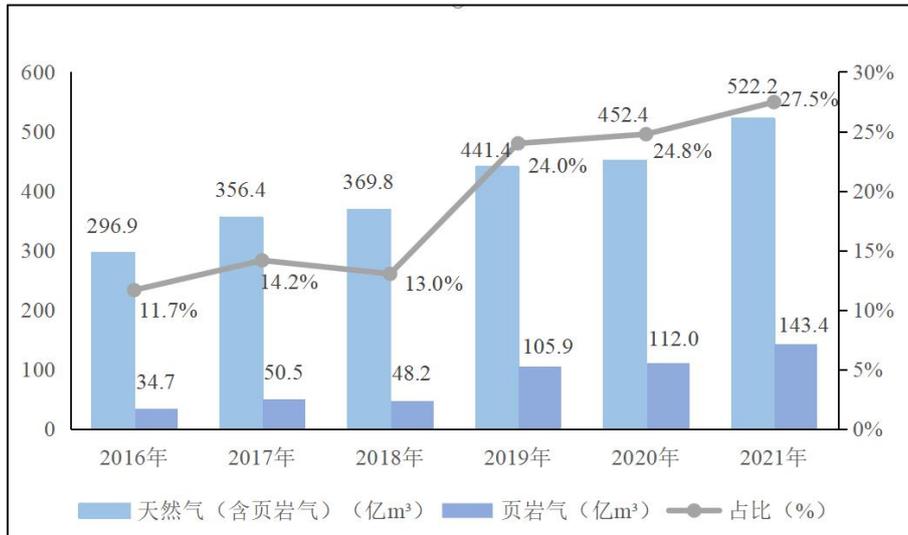


图 2-3 2015-2021 年四川省天然气、页岩气产量

目前，四川盆地已开发了元坝、荣威等 20 多个大中型油气田，积累生产天然气超 800 亿 m<sup>3</sup>，天然气年产能超 80 亿 m<sup>3</sup>。其中安岳气田是全国最大的天然气田，其探明储量达 6574 亿 m<sup>3</sup>，位于四川遂宁、资阳两市，目前投产气井平均日产可达 60 万 m<sup>3</sup>；普光气田位于四川省达州宣汉县普光镇，到 2008 年探明储量达到 500 至 550km<sup>3</sup>，是国内规模最大、丰度最高的特大型整装海相气田；元坝气田已探明天然气储量为 2194 亿 m<sup>3</sup>，在中国天然气田储量排名第七，是迄今为止国内埋藏最深的海相大气田。

在开采企业方面，在四川从事天然气开采的企业主要为中国石油西南油气田分公司、中国石化西南油气分公司、中石油大庆油田、吉林油田、浙江油田、川庆钻探等企业。主要企业在川内天然气产量见表 2-4。2022 年，全省主要企业在川天然气产量为 665.14 亿 m<sup>3</sup>，页岩气产量为 256.59 亿 m<sup>3</sup>。其中，中国石油西南油气田分公司是全省天然气、页岩气开采量最大的企业，其产量分别为 391.23 亿 m<sup>3</sup> 和 121.58 亿 m<sup>3</sup>，占全省天然气产量的 58.82%，占全省页岩气产量的 47.38%。

表 2-4 省内主要企业在川内 2022 年天然气产量（单位：亿 m<sup>3</sup>）

序号	企业	天然气产量（含页岩气）	页岩气产量
1	中国石油西南油气田分公司	391.23	121.58
2	中国石化西南油气分公司	79.7	9
3	川庆钻探工程有限公司	26	26
4	中国石油浙江油田分公司	15.3	14.1
5	中国石油吉林油田公司川南天然气勘探开发分公司	0.7	0.7
6	长城钻探工程有限公司	15.21	15.21
7	中原油田普光分公司	67	/
8	四川长宁天然气开发有限责任公司	55.3	55.3
9	四川省页岩气勘探开发有限责任公司	14.7	14.7

合计	665.14	256.59
----	--------	--------

## 2.3 行业发展趋势

当前，碳中和、碳减排引导的绿色能源转型已成为全球发展共识。作为一种低碳、清洁、经济的化石能源，天然气将在我国“双碳”战略实施进程中发挥关键作用，是承接高碳燃料有序退出的替代能源和支撑可再生能源大规模开发利用的“稳定器”。天然气作为清洁能源在我国能源消费结构中所占的比重也将持续提升，国内天然气行业或将进入高位增长的“黄金发展时期”。根据《“十四五”现代能源体系规划》，到2025年，我国天然气年产量将达到2300亿立方米以上。根据《四川省“十四五”能源发展规划》，到2025年，我省天然气年产量将达到630亿立方米，年均增长率约为8.4%；到2035年，建成国家天然气（页岩气）千亿立方米级产能基地。根据《四川省矿产资源总体规划》（2021-2025年），我省持续推进长宁—威远页岩气田开发，打造川渝天然气千亿产能基地；建立4个国家能源资源基地、3个国家重点规划矿区，落实5个天然气省级重点勘查区和3个页岩气省级重点勘查区建设。

## 3 标准制定的必要性分析

### 3.1 长江上游生态屏障建设的环保要求

2016年，中共中央政治局审议通过了《长江经济带发展规划纲要》，纲要指出，长江是中华民族的生命河，也是中华民族发展的重要支撑。长江经济带发展的战略定位必须坚持生态优先、绿色发展，共抓大保护，不搞大开发。要按照全国主体功能区规划要求，建立生态环境硬约束机制，列出负面清单，设定禁止开发的岸线、河段、区域、产业，强化日常监测和问责。要抓紧研究制定和修订相关法律，把全面依法治国的要求覆盖到长江流域。要有明确的激励机制，激发沿江各省市保护生态环境的内在动力。要贯彻落实供给侧结构性改革决策部署，在改革创新和发展新动能上做“加法”，在淘汰落后过剩产能上做“减法”，走出一条绿色低碳循环发展的道路。

2022年8月，生态环境部会同国家发展和改革委员会等17个部门和单位联合印发了《长江保护修复攻坚战行动计划》，在加快形成绿色发展管控格局“（三十）完善污染源管理体系”中提出：研究完善农药、电镀等行业水污染物排放标准，强化有毒有害水污染物排放管控。在强化实施保障“（三十四）强化法治与标准保障”中提出：因地制宜制定地方水污染物排放标准，鼓励指导有关地方制定差别化的流域性环境标准和行业污染排放管控要求，合理设置过渡期，分阶段逐步加严，引导相关行业开展清洁化改造。

四川省是长江上游重要的水源涵养区和生态建设核心区，全省96.6%的水系属于长江水系，地表水资源占长江水系径流的1/3，流域面积接近长江经济带总面积的1/4，在长江流域

生态安全中具有重要战略地位。近年来，四川坚持走生态优先、绿色发展的道路，坚持在发展中保护、在保护中发展，坚决淘汰落后过剩产能，通过严格的生态环境保护措施倒逼传统产业转型升级，大力发展绿色低碳循环经济，积极推进清洁能源示范省建设。根据《2021年四川省生态环境状况公报》，四川省343个地表水监测断面中，I~III类水质断面325个，占94.8%；IV类断面18个，占5.2%；无V类、劣V类水质断面。

## 3.2 行业发展带来的环境问题

《页岩气发展规划（2016-2020年）》指出：页岩气增产改造用水量，影响地区水资源，钻井液和压裂液返排后处理不当，可能会造成污染。水力压裂是开采页岩气的主要技术手段，压裂返排液是页岩气开发必然产生也是最主要的废物，平均单井达到约1万-2万立方米，具有高盐、高有机物含量、水质复杂多变等特点。回用是开发建产期主要的压裂返排液处置手段，但随着开发进入稳产期，回用配液需求减少，处理达标外排成为可能的处置途径。为适应页岩气开发形势，我省主要开发区域如宜宾、泸州等地已经投运了压裂返排液处理外排设施，其排放方式既有直接排放也有间接排放，排放限值也高低不一。特别是涉及氯化物指标，由于《污水综合排放标准》未有规定，《四川省水污染物排放标准》虽分区域明确了污水排放氯化物含量限值但明确“气田水另行规定”。除氯化物外，压裂返排液还存在氨氮、有机物、钡、硼等污染物。

## 3.3 现行标准的主要问题

### 3.3.1 现行标准介绍

在页岩气开采行业的环境保护相关政策上，我国已发布《页岩气产业政策》、《页岩气发展规划（2016—2020年）》、《关于进一步加强石油天然气行业环境影响评价管理的通知》、《石油天然气开采业污染防治技术政策》《四川省页岩气开采业污染防治技术政策》及《重庆市页岩气勘探开发行业环境保护指导意见（试行）》等，对页岩气开采过程中污染物的产生和排放作了相关要求。对于页岩气开采废水的处理，各地的处理要求不同，其中重庆主要是处理后回用或达标外排，四川省则允许回注地下、处理后回用和达标外排。根据《页岩气 储层改造 第3部分：压裂返排液回收和处理方法》（NB/T14002.3—2015），页岩气藏压裂返排液外排水质指标按国家标准GB 8978《污水综合排放标准》执行，页岩气藏压裂返排液回注水质指标按《石油天然气行业标准》（SY/T6596-2004）第5.2节执行。2018年，原四川省环境保护厅发布《四川省页岩气开采业污染防治技术政策》，提到氯化物的管理可以参照《农田灌溉水质标准》有关规定，即350mg/L的排放限值。但目前没有针对页岩气开采废水处理外排限值制定专门的排放标准。

### 3.3.2 现行标准存在的主要问题

四川省页岩气水污染物主要执行《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）和《污水排入城镇下水道水质标准》（GB/T 31962-2015）标准。是在我国特定阶段制定的覆盖行业类别较大的综合型标准，不能反映特定行业生产工艺、处理技术和污染物的特点。因而用其进行页岩气废水的污染控制，存在一系列问题，主要为：

1) 污染控制指标不统一：四川省不同地区、不同企业采用的页岩气水污染物标准不统一，指标类型和限值不一。如执行《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）的企业还需补充监测氯化物等特征因子，而执行《污水排入城镇下水道水质标准》（GB/T 31962-2015）标准的企业限值含量相对较低，导致页岩气水污染物处理企业的达标难度和处理成本不同，不利于各企业之间的公平竞争。

2) 污染控制项目缺乏针对性，且不完善：污染物指标无法有效地体现页岩气废水的污染特征，不便于环境管理部门直接掌握行业废水的主要污染物及其特性；污染物指标过多，地方生态环境部门执法过程选择监测时不明确。尚未设氯化物、总钡、溴化物等与页岩气开发行业密切相关的，应加以控制的特征指标。

3) 污染物排放控制水平偏松：《污水综合排放标准》（GB 8978-1996）是多年前制定的排放标准，其中的某些污染物浓度排放限值要求相对较宽，不能体现页岩气开发行业的生产工艺、清洁生产技术和末端治理技术现状与发展趋势。

综上，在当前严峻的环保形势下，现行标准已不能有效控制页岩气开发水污染物排放行为。为了促进页岩气开发的技术升级，优化产业结构，有效控制企业水污染物排放行为，推动行业绿色发展，有必要制订《四川省页岩气水污染物排放标准》。

### 3.3.3 特征污染物的管控问题

目前，省内针对页岩气氯化物的排放管控，无可参考的国家控制标准，仅可依据的《四川省水污染物排放标准》（DB51/190-93）虽对氯化物排放进行了控制，但该标准明确“气田水另行规定”，不能满足页岩气开发行业水污染物控制需要，且不符合污染治理技术能力。为解决四川省标准执行过程中存在的问题，提升四川省环境保护执法和管理水平，规范行业污染物排放，使企业履行社会责任有法可依、有法必依、违法必究。因此，迫切需要制定四川省页岩气水污染物排放标准。

## 4 行业产排污情况及污染控制技术分析

### 4.1 生产工艺流程

页岩气开采是一项包含地下、地上等多种工艺的系统工程。主要包括勘探、钻井、储层

改造、采气和集输，以及辅助配套工程，如供排水、供电、供热、自动控制等。

#### **4.1.1 勘探**

为了寻找和查明页岩气资源，需利用勘探手段了解地下的地质状况，确定页岩气远景区和页岩气有利区分布情况。勘探方法主要包括三维地震技术和井中地震技术。三维地震技术有助于准确认识复杂构造、储层非均质性和裂缝发育带，以提高探井或开发井成功率。由于泥页岩地层与上下围岩的地震传播速度不同，结合录井测井等资料可识别解释泥页岩进行构造描述，应用高分辨率三维地震可以依据反射特征的差异识别预测裂缝，裂缝预测技术对井位优化起到关键作用。井中地震技术是在地面地震技术基础上，向高分辨率高信噪比高保真发展的一种地球物理手段。在油气勘探开发中，可将钻井测井和地震技术很好地结合起来，成为有机联系钻测井资料和地面地震资料对储层进行综合解释的有效途径。该项技术能有效监测压裂效果为压裂工艺提供部署优化技术支撑。

#### **4.1.2 钻井**

目前主要的钻井方法为转盘旋转钻井法。转盘钻井需利用一套地面设备（动力设备、井架以及一套提升系统）。通过提升系统将井下钻具提起、放下。靠转盘转动带动钻具转动，钻具转动带动下边钻头转动来破碎岩石，岩屑被泵入井内的钻井泥浆循环带到地面。钻头磨损时，将钻具提起换上新钻头，再下钻钻进，这样井不断加深直到将井钻到预计井深。

##### **4.1.2.1 钻井**

自从美国 1821 年完钻世界上第一口页岩气井以来，页岩气钻井先后经历了直井单支水平井，多分支水平井丛式井，丛式水平井的发展历程。2002 年以前直井是美国开发页岩气的主要钻井方式，随着 2002 年 Devon 能源公司 7 口 Barnett 页岩气实验水平井取得巨大成功，水平井已成为页岩气开发的主要钻井方式。丛式水平井可降低成本节约时间，在页岩气开发中的应用正逐步增多。

在页岩气水平井钻井中，主要采用的相关技术有：八旋转导向技术，用于地层引导和地层评价，确保目标区内钻井；随钻测井技术和随钻测量技术，用于水平井精确定位地层评价，引导中靶地质目标；控压或欠平衡钻井技术，用于防漏提高钻速和储层保护，采用空气作循环介质在页岩中钻进；泡沫固井技术，用于解决低压易漏长封固水平段固井质量不佳的难题；有机和无机盐复合防膨技术，确保了井壁的稳定性的。

##### **4.1.2.2 测井**

测井是利用岩层的电学特性、导电特性、声学特性、放射性等地球物理特性，测量地球物理参数的方法。测井在页岩气勘探开发中有两大任务：一是储层及含气量的评价，二是为完井服务提供指导参数并在钻井中起地质导向作用。测井资料可进行识别岩性、判断含气

页岩层、识别裂缝等定性解释，以及确定矿物成分、计算孔隙度和渗透率、计算热成熟度和热成熟指数、计算储层厚度和岩石弹性参数、确定页岩气地质储量等定量解释。水平井随钻测井系统，可在水平井整个井筒长度范围内，进行自然伽马电阻率成像测井和井筒地层倾角分析，能够实时监控关键钻井参数，进行控制和定位，可以将井数据和地震数据进行对比，避开已知有井漏问题和断层的区域，及时提供构造信息、地层信息、力学特性信息，将天然裂缝和钻井诱发裂缝进行比较，用于优化完井作业，帮助作业者确定射孔和气井增产的最佳目标。

#### **4.1.2.3 录井**

录井是用岩矿分析、地球物理、地球化学等方法，观察、采集、收集、记录、分析随钻过程中的固体、液体、气体等井筒返出物信息，以此建立录井地质剖面、发现油气显示、评价油气层，并提供钻井信息服务的过程。录井技术是油气勘探开发活动中最基本的技术，是发现、评估油气藏最及时、最直接的手段，具有获取地下信息及时、多样，分析解释快捷的特点。录井可为页岩气水平井地质导向提供支撑，提高水平井优质页岩钻遇率，提供页岩气层压裂改造选层选段方案，促进页岩气水平井增储上产，有效提升页岩气勘探开发效益。

#### **4.1.2.4 固井**

固井是向井内下入套管，并向井眼和套管之间的环形空间注入水泥的施工作业。固井是钻井作业过程中不可缺少的一个重要环节，它包括下套管和注水泥。页岩气固井水泥浆主要有泡沫水泥、酸溶性水、泥泡沫酸溶性水泥以及火山灰+H级水泥等4种类型，固井水泥浆配方和工艺措施处理不当会对页岩气储层造成污染，增加压裂难度，直接影响后期采气效果。

#### **4.1.2.5 完井**

完井是指裸眼井钻达设计井深后，使井底和气层以一定结构连通起来的工艺。完井的主要任务是使井眼与储集层有良好的连通，使井能高产，同时保持井眼的长期稳定，使井能稳产较长一段时间。由于页岩气大部分以吸附态赋存于页岩中，而其储层渗透率低，既要通过完井技术提高其渗透率，又要避免其地层损害。这是施工的关键，直接关系到页岩气的采收率。页岩气井的完井方式主要包括套管固井后射孔完井、尾管固井后射孔完井，裸眼射孔完井组合式桥塞，完井机械式组合完井等。

### **4.1.3 储层改造**

储层改造是为了提高气井产量而对储层采取的一系列工程技术措施的总称。主要针对储层特性与生产状况，研究与其相适应的经济有效的技术措施，以提高井筒与储层的连通性，达到增产的目的。页岩气储层改造技术包括水力压裂和酸化。可以通过常规油管或连续油管

进行施工，水平井压裂增产措施有多种，包括氮气泡沫压裂、凝胶压裂、多级压裂、清水压裂、同步压裂、水力喷射压裂重复压裂等，多级压裂、清水压裂、同步压裂、水力喷射压裂和重复压裂是页岩气水力压裂常用的技术。

多级压裂是利用封堵球或限流技术分隔储层，不同层位进行分段压裂的技术。方式一是滑套封隔器分段压裂，方式二是可钻式桥塞分段压裂。美国页岩气生产井 85%采用水平井和多级压裂技术结合的方式，开采增产效果显著。

清水压裂是清水加少量减阻剂、稳定剂、表面活性剂等添加剂作为压裂液，又叫做减阻水压裂。实验表明添加了支撑剂的清水压裂效果明显提高，并且成本低、对地层伤害小。

同步压裂是对 2 口或更多的井进行同时压裂，最初是 2 口互相接近且深度大致相同的水平井间的同时压裂，已发展成 3 口井甚至 4 口井同时压裂。此技术是采用使压裂液和支撑剂，在高压下从一口井向另一口井运移距离最短的方法，来增加水力压裂裂缝网络的密度和表面积利用井间连通的优势来，增大工作区裂缝的程度和强度最大限度地连通。天然裂缝同步压裂对页岩气井短期内增产非常明显而且对工作区环境影响小，完井速度快，节省压裂成本。

水力喷射压裂是集水力射孔压裂隔离一体化的技术，如水力喷射辅助压裂、水力喷射环空压裂、水力喷射酸化压裂等。此技术优点是不受水平井完井方式的限制，可在裸眼和各种完井结构的水平井实现压裂，不使用密封元件而维持较低的井筒压力，迅速准确地压开多条裂缝，解决了裸眼完井、水力压裂常见的储层天然裂缝发育时，裸露井壁表面会使大量流体损失，影响压裂效果的难题，缺点是受到压裂井深和加砂规模的限制。

重复压裂是在页岩气井初始，压裂处理已经无效或者原有支撑剂因时间关系损坏或质量下降，导致产气量大幅下降的情况下，对气井重新压裂的增产工艺。能在页岩气藏重建储层到井眼的线性流，产生导流能力更高的支撑裂缝，恢复或增加产能。

#### **4.1.4 采气**

采气是借助气层的自身压力或者抽水泵等工艺方法，使天然气从地下储气层中产出的工艺过程。气井进入中后期，地层能量越来越低，低压气井产气携液能力有限，自身排水困难，需要其他工艺进行辅助。目前常用的排水采气工艺包括机抽、电潜泵、地面驱动螺杆泵、气举、射流泵、气体喷射泵、泡排等。气举是将外来的高压气注入管内的一种人工举升方法，可通过油管注入或油套环空注入。泡排是通过将稀释后的起泡剂注入井中，在井筒产生泡沫，低密度泡沫在运动过程中与井筒液体混合，液体会分布在泡沫膜的间隙中，具有更大的接触面积，最终形成低密度的气液混合物，有利于将井筒液举升至地面。

#### **4.1.5 集输**

页岩气的集输工艺流程主要为：对井口进行一级节流、清除砂石、进行加热、对井口进

行二级节流、将气体与液体进行分离，计量、集输气体支线、集输气体干线、到集气站对页岩气进行脱水、送入天然气使用管道，最后送达至用户。

## 4.2 行业排污现状

### 4.2.1 行业污染物产排情况

#### (1) 四川省天然气开采废水产量情况

根据统计，2022 年整年各天然气、页岩气开采单位产生的钻井废水、压裂返排液、平均每口井气田水等含量见下表 4-1。2022 年全省天然气（含页岩气）开发废水总量为 1275.86 万吨，其中回用总量为 950.72 万吨，回注总量为 326.51 万吨，自行处理外排总量和交第三方单位处理总量分别为 44.4 万吨和 245.83 万吨。由此，全省天然气（含页岩气）开发废水以回用和回注为主，实际外排和交第三方处理的总量仅占开采废水产量的 22.75%。

#### (2) 四川省天然气开采废水处理情况

根据统计，截至 2022 年底，四川省天然气开采废水处理企业共计 13 家，分布在德阳、绵阳、遂宁、泸州、宜宾、内江、自贡、巴中等 8 个市，其中处理后直接排放企业 3 家，间接排放企业 4 家，全部回用不外排企业 2 家，部分回用部分外排企业 4 家。废水处理规模共 2.03 万 m<sup>3</sup>/d，处理后回用量共约 7100m<sup>3</sup>/d，外排量共约 1.3 万 m<sup>3</sup>/d，具体信息见下表 4-2。

表 4-1 四川省页岩气开采废水产生量

单位	平均每口井钻井废水 (单位: 吨/井)			平均每口井压裂返排液 (单位: 吨/井)			平均每口井气田水 (单位: 吨/井)			2022 年全年天然气(含页岩气)开发废水 (单位: 万吨)				
	产生量	回用量	排放量	产生量	回用量	排放量	产生量	回用量	排放量	产生总量	回用总量	回注总量	自行处理 外排总量	交第三方单 位处理总量
中国石油西南油气田公司	201	95	106	21239	18265	2974	4000	/	/	744	318	256	/	170
中国石化西南油气分公司	/	/	/	1000	600	0	690	470	175	160	108	18	25	10
川庆钻探工程有限公司页岩气勘探开发项目经理部	60	60	0	计入气田水			3393.1	30000	0	/	93	0	0	0
长城钻探四川页岩气项目部	1.6	1.6	/	2320	2320	/	921	921	/	/	64.2	0	0	1.5
中石油浙江油田分公司西南采气厂	262.3	232.1	0	2992.7	2570.7	0	755.1	71.1	0	66.54	17.75	42.36	0	6.43
吉林油田川南天然气勘探开发分公司	300	/	/	1000 方 (试气)	2000	/	8540	740	/	4.2700	1.17	/	/	3.9
中原油田普光分公司	67	/	/	/	/	/	/	/	/	/	128	10	/	/
四川长宁天然气开发有限责任公司	/	/	/	7200	7200	/	10300	9900	400	133.05	110.6	0	19.4	/
四川省页岩气勘探开发有限责任公司	100	60	/	16000	14500	/	14000	/	/	168	110	0.15	/	54
合计	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1275.86	950.72	326.51	44.4	245.83

表 4-2 四川省页岩气开采废水处理外排情况统计表

序号	市州	区县	企业名称	废水种类	废水处理规模 (m³/d)	实际废水处理量 (m³/d)	废水处理工艺	排放标准	废水去向
1	德阳市	旌阳区	中国石油化工股份有限公司西南油气分公司采气一厂	气田废水	600	/	气浮+混凝+铁碳微电解+石灰纯碱软化法除硬+低温蒸发除氯+折点氯化法脱氨氮	《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准,其中氯化物执行《四川省水污染物排放标准》(DB51/190-93)	100%排入绵远河
		安居区	遂宁伟创力	含硫气田水	3000	1300	氧化脱硫+铁碳微电解+双氧水氧化+折点氯化除氨氮+絮凝沉淀+石英砂过滤+RO+四效蒸发	《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准,其中硫化物执行 1.0, 氯化物执行 250	经 30 公里管线排涪江
2	德阳市	中江县	四川省德禾环保科技有限公司	钻井废水、压裂返排液、气田水	500	500	气浮+软化除硬+水解酸化+A2O+MBR+RO 反渗透+一级软化+砂滤+离子交换树脂+高级氧化+二级 ED 电渗析+MVR	《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T-31962-2015) C 级标准	通过下水道排入兴隆污水处理厂处理达《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》(DB51/2311-2016)后排入新桥河
3	绵阳市	三台县	北京伟创力科技股份有限公司三台分公司	气田废水	2000	1200	曝气+絮凝沉降+微电解氧化+生化处理+高级氧化+过滤	《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准要求(COD≤100mg/L、石油类≤5mg/L、氨氮≤15mg/L)	排入三台县城市生活污水处理厂处理达《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中一级 A 标准后排入涪江
4	遂宁市	安居区	四川东捷污水处理有限公司	油气开发废水	200	100	调节+纳滤+低温循环蒸发	《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准	排入白江河
5	遂宁市	安居区	遂宁市博通科技有限公司	压滤液、返排液	400	400	调节+气浮+除硬+磁载絮凝沉降+磁分离+介质过滤+臭氧催	《污水综合排放标准》(GB8978-1996)一级标准	30%回用; 70%排入涪江

序号	市州	区县	企业名称	废水种类	废水处理规模 (m <sup>3</sup> /d)	实际废水量 (m <sup>3</sup> /d)	废水处理工艺	排放标准	废水去向
							化氧化+砂滤+超高压反渗透+卷式反渗透		
6	泸州市	泸县	泸州山水秀美环保科技有限公司	压裂返排液	2000	700	水质调节+气浮除油+pH调节+芬顿氧化+除钡反应+除钙镁(软化池)+除硅+混凝絮凝+斜管沉淀+pH回调+砂滤+UF系统+DTRO系统+RO系统+达标排放,其中DTRO系统产生浓水+MVR蒸发结晶+达标排放	《污水综合排放标准》(GB8978-1996)三级标准及《四川省污染物排放标准》(DB51/190-93)三级标准	30%浓水排入重庆锐致龙市污水处理有限公司,处理达《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中的一级A标准后采用岸边排放形式,汇入凤凰溪,直排石岩溪;70%排入泸州市城东污水处理厂处理达《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918—2002)一级A标准后排入长江
7	泸州市	龙马潭区	四川瑞利生物科技有限公司	页岩气压裂返排液	900	12万 m <sup>3</sup> /a	调节+絮凝沉降+铁碳微电解+二级絮凝沉降+缺氧脱氮+接触氧化+电催化氧化+RO	《污水综合排放标准》(GB8978-1996)三级标准,其中氨氮、总氮、石油类、氯化物达《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962-2015)A级,钡离子达《四川省水污染物排放标准》(DB51190-93)W级标准	反渗透浓水外委盐化工厂处理,其余废水排入城东污水处理厂处理达《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)一级A标准后排入长江
8	宜宾市	珙县	四川长宁天然气开发有限责任公司	压裂返排液	7500	/	5500m <sup>3</sup> /d 工艺装置选用“气浮+催化氧化耦合化学软化除硬+超滤+树脂软化+电渗析+MBR+反渗透+多效蒸发结	《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)III类水域标准	达《页岩气 储层改造第3部分:压裂返排液回收和处理方法》(NB/T14002.3-2015)大部分回用,小部分进入深度处理系统处理达《地表水环境质量

序号	市州	区县	企业名称	废水种类	废水处理规模 (m <sup>3</sup> /d)	实际废水量 (m <sup>3</sup> /d)	废水处理工艺	排放标准	废水去向
							晶”；2000m <sup>3</sup> /d 工艺装置选用“均质调节+絮凝气浮+臭氧催化氧化+软化+管式膜过滤+纳滤+反渗透+MVR”工艺		标准》III类水域标准后用于周边压裂液配置，无法回用的排入南广河（保守情况下外排量为2000m <sup>3</sup> /d）
9	内江市	威远县	四川兴澳环境技术服务有限公司（威远气田水处理站）	气田水	1000	1000	预处理+超滤+DTRO+MVR 蒸发+A/O+MBR+紫外杀菌+RO	环评：基本因子执行《地表水环境质量标准》III类水域标准；氯化物执行《地表水环境质量标准》表2补充项目标准限（250mg/L）；铬、铅、镉、汞、砷不得检出。排污许可：《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》（DB51/2311-2016）	100% 排入中溪河支流
10	内江市	威远县	威远越盛环能科技有限公司（试运行）	气田水、开采废水、压裂返排液	1000	/	油水分离+电催化氧化+混凝沉淀+纤维过滤+UF 过滤+RO+MVR	协议标准：Ph6.5-9、COD≤450mg/L、BOD <sub>5</sub> ≤300mg/L、氨氮≤45mg/L、SS≤100mg/L、氯化物≤800mg/L、石油类≤8mg/L	废水进入内江博威能源有限公司污水处理站处理后回用
11	自贡市	荣县	自贡市轻工业设计研究院有限责任公司	气田水	600	/	溶盐采卤+卤水预处理(两碱法除硬)+MVR蒸发+冷凝水注入长山采区溶盐采卤	协议标准：四川久大制盐有限责任公司《硫酸盐性岩盐溶解水水质标准》（试用）	回用于溶盐采卤，不外排
12	巴中市	通江县	四川兴澳环境技术服务有限公司	陈河1站 油气田废水	300	300	电絮凝沉淀+板框过滤+石英过滤+精密过滤+电渗析+多效蒸发	《污水综合排放标准》GB8978-1996 一级标准	4%回用，96%就地排放小通江河
13	巴中市	通江县	公司	陈河 油气田废水	360	240	混凝沉淀+超滤+超级反渗透+	《污水综合排放标准》	2%回用，

序号	市州	区县	企业名称	废水种类	废水处理规模 (m <sup>3</sup> /d)	实际废水量 (m <sup>3</sup> /d)	废水处理工艺	排放标准	废水去向
				2 站			二级反渗透+低温多效蒸馏	GB8978-1996 一级标准	98%就地排放小通江河
合计			/	/	20300	/	/	/	/

各天然气开采废水进出口浓度见下表 4-3。在进水水质方面，呈现高盐（氯化物含量高达 3 万~7 万 mg/L；溶解性总固体最高可达 10 万 mg/L）、高有机物含量（化学需氧量、总有机碳高达 2 万 mg/L）等特点。大部分开采废水的 pH 值集中在 3-10 的范围以内；悬浮物的含量一般在 1 万 mg/L 以内；五日生化需氧量含量最高达 4000mg/L；氨氮和总氮在 300mg/L 范围内；总磷含量相对较低，仅有四川省德禾环保科技有限公司所接收的开采废水含量最高为 113mg/L。急性毒性、石油类、硼、硫化物、苯、挥发酚等指标含量较低，甚至已低于相关标准所要求指标。进水水质中，仅有少部分处理企业对总汞、总镉、总铬和六价铬、总砷、总铅、总镍、总铍、总 $\alpha$ 放射性和总 $\beta$ 放射性等指标开展了检测，通过已检测数据结果来看，这些重金属指标含量相对较低，甚至低于检测限。在出水水质方面，各污水处理厂处理后水体的指标含量均满足相应的指标标准。

表 4-3 四川省页岩气开采废水处理厂进出口废水浓度统计表

单位	水质指标	pH 值	色度	悬浮物 (mg/L)	化学需氧 量 (mg/L)	总有机碳 (mg/L)	五日生化需氧 量 (mg/L)	氨氮 (mg/L)	总氮 (mg/L)	总磷 (mg/L)	
北京伟创力安居分公司	进水水质	4-6	100-300		200-1000			150-200	150-200	-0.1	
	出水水质	7-9	2-3		-50		-0	-2	-2	--0.1	
北京伟创力安居分公司 (三台分公司)	进水水质	3-10	-	0-3000	0-10000	-	-	0-300	0-300	0-10	
	出水水质	6-9	0-50	0-70	0-100	-	0-30	0-15	0-20	0-0.5	
四川省德禾环保科技 有限公司	进水水质	7.04--12.72		24--960	3774-7000	-	1029--2737	3.99--24.2	40.4--113	0.47--113	
	出水水质	6-8	20--64	0.7--0.9	12--300	-	5--150	0.2--15	7--45	0.1--5	
四川东捷污水处理 有限公司	进水水质	5-10	-	100-500	1000-6000	-	1000	0-100	0-200	0-50	
	出水水质	6-9	-	0-8	0-80	-	0-20	0-10	0-15	0-0.05	
泸州山水秀美环保 科技有限公司	进水水质	6.5-9	-	100-1400	800-3000	1200-4500	200-800	50-200	80-290	0.03-0.1	
	出水水质	6-9	-	3-10	20-300	50-600	7-180	2-24	4-35	0-0.05	
四川瑞利生物科技	进水水质	5-10	60-500	30-1000	400-3000	ND	ND	30-220	50-300	0-5	
	出水水质	7-8	5-10	2-10	50-150	ND	ND	3-30	10-50	0-0.2	
遂宁市博通科技有限公司	进水水质	2-10	200-500	100-10000	1500-15000	1500-20000	400-4000	30-80	50-120	10-30	
	出水水质	6.5-7.5	≤5	≤4	≤30	-	≤5	≤2	≤5	≤0.04	
威远越盛环能科技有限公 司 (试运行阶段)	进水水质	5-10	-	10-1000	2000-20000	-	150-1500	10-100	-	-	
	出水水质	6-9	-	≤100	≤500	-	≤300	≤45	-	-	
四川长宁天然气开发 有限责任公司	进水水质	-	-	84	229-3470	-	-	49.4	18.2-97.2	1.15-7.32	
	出水水质	8.04-8.93	-	-	<12	-	1-3.4	<0.366	0.26-0.93	0.007-0.15	
四川兴 澳环境 技术服 务有限	威远气田水处 理站	进水水质	6-9	-	≤90	≤4600	-	≤160	≤70	≤80	≤8
		出水水质	6-9	-	-	≤20	-	≤4	≤1	≤1	≤0.2
	陈河 1 站	进水水质	6.43	1024	572	2567	-	-	40.4	39.6	0.02
		出水水质	6.8	2	12	12	-	-	0.279	3.4	0.04

公司	陈河 2 站	进水水质	6-9	-	≤90	≤4600	-	≤160	≤70	≤80	≤8
		出水水质	6-9	-	-	≤20	-	≤4	≤1	≤1	≤0.2

续表 4-3 四川省页岩气开采废水处理厂进出口废水浓度统计表

单位	水质指标	急性毒性(HgCl <sub>2</sub> 毒性当量)	石油类(mg/L)	硼(mg/L)	硫化物(mg/L)	氟化物(mg/L)	氯化物(mg/L)	溶解性总固体(mg/L)	挥发酚(mg/L)	阴离子表面活性剂	总钡(mg/L)
北京伟创力安居分公司	进水水质		5-10		300-1000		1w-5w				500-1200
	出水水质		-1		-0.1		-100				-1
北京伟创力安居分公司 (三台分公司)	进水水质	-	0-300	-	0-500	-	0-70000	0-100000	-	-	-
	出水水质	-	0-10	-	0	-	0-300	-	-	-	-
四川省德禾环保科技有限公司	进水水质	-	0.44--145.68	-	-	0.464--47.2	7880--30300	≤70000	-	-	13-42.9
	出水水质	-	10--15	-	1	0.1--1	300--500	≤2000	0.1--0.5	-	-
四川东捷污水处理有限公司	进水水质	0	0-50	0	-	-	2000-20000	4000-40000	-	-	-
	出水水质	-	0	-	-	-	0-80	0-50	-	-	-
泸州山水秀美环保科技有限公司	进水水质	-	0.1-10	20-60	100-300	0.5-40	15000-30000	20000-40000	0-0.05	-	5-268
	出水水质	-	0.3-8	2-50	0.011-0.121	0.898-25	50-370	200-800	0-0.002	-	0.05-1
四川瑞利生物科技	进水水质	ND	20-100	ND	20-50	ND	8000-22000	13000-36000	ND	-	150-600
	出水水质	ND	0-5	ND	0-1	ND	200-400	400-1000	ND	-	0-1.2
遂宁市博通科技有限公司	进水水质	-	-	-	-	-	10000-30000	-	-	-	-
	出水水质	-	≤0.06	-	-	-	≤100	-	-	-	-
威远越盛环能科技有限公司 (试运行阶段)	进水水质	-	5-70	-	-	-	800-30000	-	-	-	-
	出水水质	-	≤8	-	-	-	≤800	-	-	-	-
四川长宁天然气开发 有限责任公司	进水水质	-	0.71	-	-	-	16200	-	-	0.087-0.619	-
	出水水质		< 0.06		0.003L	<0.241	6.17-129	-	<0.0035	<0.05	-
四川兴澳 环境技术 服务有限 公司	威远气田水 处理站	进水水质	≤5	-	≤0.2	≤1	≤27000	-	≤0.033	-	-
		出水水质	≤0.05		≤0.2	≤1	≤250	-	≤0.005	-	-
	陈河 1 站	进水水质	1.3	-	ND	-	12000	-	0.02	-	-
		出水水质	ND	-	ND	-	35	-	ND	-	-

陈河 2 站	进水水质	-	1.18	-	ND	-	31000	-	0.02	-	-
	出水水质	-	ND	-	ND	-	37	-	ND	-	-

续表 4-3 四川省页岩气开采废水处理厂进出口废水浓度统计表

单位	水质指标	总汞 (mg/L)	总镉 (mg/L)	总铬 (mg/L)	六价铬 (mg/L)	总砷 (mg/L)	总铅 (mg/L)	总镍 (mg/L)	总铍 (mg/L)	总 $\alpha$ 放射性 (Bq/L)	总 $\beta$ 放射 性 (Bq/L)
北京伟创力安居分公司 (三台分公司)	进水水质	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	出水水质	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
四川省德禾环保科技 有限公司	进水水质	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	出水水质	0.001-0.005	0.01-0.05	0.5-1.5	0.1-0.5	0.08-0.3	0.1-0.5	1	0.001--0.005	-	-
四川东捷污水处理 有限公司	进水水质	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	出水水质	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
泸州山水秀美环保 科技有限公司	进水水质	0-0.0005	0-0.0005	0.002-0.01	0-0.005	0-0.005	0.0001-0.005	0.0001-0.002	-	-	-
	出水水质	0-0.0005	0-0.0005	0-0.005	0-0.001	0-0.005	0-0.005	0-0.001	-	-	-
四川瑞利生物科技	进水水质	ND	0-0.6	0-1	0-0.3	0-1.1	0-0.8	0-0.6	ND	0.3-0.6	0.6-2.5
	出水水质	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0-0.2	0-0.6
遂宁市博通科技有限公司	进水水质	$\leq 0.0004$	$\leq 0.068$	$\leq 0.03$	$\leq 0.004$	$\leq 0.0018$	$\leq 0.6$	-	-	-	-
	出水水质			$\leq 0.03$	$\leq 0.004$	$\leq 0.0003$	$\leq 0.0011$	-	-	-	-
威远越盛环能科技有限公 司(试运行阶段)	进水水质	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	出水水质	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
四川长宁天然气开发 有限责任公司	进水水质	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	出水水质	0.00004L	0.0001L	-	0.004L	$< 0.0025$	0.002L	-	-	-	-
四川兴澳环 境技术服务 有限公司	威远气田水 处理站	进水水质	$\leq 0.02$	$\leq 0.1$	-	$\leq 0.012$	$\leq 0.05$	$\leq 0.05$	-	-	-
		出水水质	0	0	0	0	0	0	-	-	-
	陈河 1 站	进水水质	0.00189	-	0.092	0.021	0.00421	-	-	-	-

	出水水质	0.00024	0.06	ND	-	0.0012	-	-	-	-	-
	进水水质	0.00177	-	0.079	0.02	0.00416	-	-	-	-	-
	出水水质	0.00024	0.07	ND	-	0.0013	-	-	-	-	-

## 4.2.2 废水水质分析

### (1) 四川省各区块水样水质

作为页岩气藏储层改造的主要技术，水力压裂必然带来众多废水的处置问题。开采废水的妥善处置不仅是开发区域环境保护的要求，也是页岩气清洁和可持续开发的主要技术内容。为全面了解四川省页岩气开采过程中的废水产生情况，采集了四川省磨溪区块、中江区块、威远-长宁区块、泸县—长宁页岩气区块和太阳—大寨区块等地的天然气、页岩气开采废水，包括气田水、压裂返排液、压滤液和反排废水样品，开展水质监测，见下表 4-4。

在各区块的开采废水中，中江区块的气田水各项水质指标明显高于其他区块，其次为磨溪区块、威远-长宁区块、太阳-大寨区块和泸县-长宁页岩气区块。在各项水质指标中，以化学需氧量和硫化物含量显著较高。化学需氧量含量最高可达到 1 万 mg/L，其浓度范围也较宽，最低浓度仅为 300mg/L 左右；氨氮和硫化物以磨溪区块的气田水最高，其范围分别为 150-159mg/L 和 75.7-119mg/L；中江区块的石油类指标含量最高，压裂返排液的石油类含量可达 145.68mg/L，气田水中石油类的含量为 93.47mg/L，其他区块的石油类指标则相对较低，含量范围为 0.44-32mg/L；各区块的氯化物含量均较高，是天然气、页岩气开采废水的共性，但不同区块的含量也有所不同，磨溪区块的氯化物含量最高可达 5 万 mg/L，中江区块、泸县长宁区块的氯化物含量在 7880-12700mg/L 范围内，太阳-大寨区块的氯化物含量相对较低，低于 2000mg/L；在重金属方面，大部分区块的重金属含量总体处于较低水平，处理难度不大。

表 4-4 四川省不同区块页岩气开采废水水质分析结果

指标	磨溪区块	中江区块			威远-长宁区块		泸县—长宁页岩气区块	太阳—大寨区块
	气田水	压裂返排液	压滤液	气田水	压裂返排液	气田水	返排废水	返排废水
pH 值	6.35	7.04	12.72	7.26	7.66~8.1	7.07~7.24	6.07~6.91	8.45~8.52
悬浮物 (mg/L)	/	340	24	960	44~155	32~234	40~45	16~20
化学需氧量 (mg/L)	4430~5050	3774	8.74×10 <sup>3</sup>	1.00×10 <sup>4</sup>	169~370	1050~2480	304~342	408~643
五日生化需氧量 (mg/L)	/	1029	2425	2737	30.2~77.3	450~990	45.6~51.9	121~239
氨氮 (mg/L)	150~158	24.2	59.6	50.6	24.6~42.4	45.4~49.7	29.2~45.5	7.69~9.51
总氮 (mg/L)	/	40.4	113	89	/	/	35~48.1	16.6~17.5
总磷 (mg/L)	/	1.28	0.16	0.47	0.4~1.4	/	0.06~0.14	0.03~0.12
石油类 (mg/L)	3.33~5.28	145.68	0.44	93.47	1.07~8.14	3.15~32	0.1~3.32	0.50~1.68
硼 (mg/L)	/	/	/	/	/	23.9~40.9	26.3~51.8	2.76~3.67
硫化物 (mg/L)	75.7~119	/	/	/	0.01~2.2	0.071~0.081	/	/
氟化物 (mg/L)	/	/	/	/	1.17~3.23	/	0.898~28.1	4.55~6.24
氯化物 (mg/L)	42700~55200	7880	30200	12700	/	/	8810~11700	1431~2006
挥发酚 (mg/L)	/	/	/	/	/	/	未检出	0.002
阴离子表面活性剂 (mg/L)	/	/	/	/	0.24~2.56	/	/	/
总钡 (mg/L)	777~1500	/	/	/	/	/	/	/
总汞 (mg/L)	未检出	1.34×10 <sup>-3</sup>	9.00×10 <sup>-3</sup>	6.89×10 <sup>-3</sup>	/	0.00486~0.0134	1.6×10 <sup>-4</sup> ~2.4×10 <sup>-4</sup>	7×10 <sup>-5</sup>
总镉 (mg/L)	0.39	1.1×10 <sup>-3</sup>	1.09×10 <sup>-2</sup>	1.38×10 <sup>-2</sup>	/	0.0003~0.0025	8×10 <sup>-5</sup> ~6.6×10 <sup>-4</sup>	未检出

指标	磨溪区块	中江区块			威远-长宁区块		泸县—长宁页岩气区块	太阳—大寨区块
	气田水	压裂返排液	压滤液	气田水	压裂返排液	气田水	返排废水	返排废水
总铬 (mg/L)	0.023~0.047	0.05	0.04	0.065	/	0~0.06	/	/
六价铬 (mg/L)	/	0.033	0.022	0.047	/	未检出	未检出	0.004
总砷 (mg/L)	/	$9.11 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$5.42 \times 10^{-2}$	/	0.0037~0.0059	0.0004~0.0016	0.0006~0.0016
总铅 (mg/L)	1.2~1.3	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-2}$	$8.3 \times 10^{-2}$	/	/	0.00312~0.0101	未检出
总镍 (mg/L)	/	0.47	3.06	3.41	/	0.24~0.32	0.00153~0.00183	未检出
总铍 (mg/L)	/	/	/	/	/	未检出	/	/

## (2) 四川省返排液水样水质

为全面了解四川省页岩气返排液水质情况，在川南页岩气田开发现场随机采集 12 份返排液水样，基本水质情况如表 4-5 所示。根据国内外页岩气开采的实际情况，压裂返排液前期量大，后期日返排量不断减少，产水持续整个页岩气井生命周期。水质呈现悬浮颗粒物含量（TSS）高、总溶解性固体（TDS）含量高、有机物含量高且组成复杂、变化范围宽等特点，且具备较大的水生生态毒性效应。从表中可以看出，压裂返排液氯化物含量严重超标，普遍具有高 TDS 特性，所采集页岩气压裂返排液 TDS 含量变化范围为 9000–45000 mg/L，呈现较大波动性，主要与地层特点和在地层停留时间（返排时间）相关。

表 4-5 长宁-威远区域页岩气压裂返排液水质分析结果

指标	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#	10#	11#	12#	处理外排 出水要求
返排时间 (天)	50	42	\	\	>1000	174	>1000	400	\	\	\	\	\
pH	7.55	6.69	6.72	6.70	6.91	6.62	6.52	6.84	7.44	6.50	6.71	6.98	6~9
电导率 (ms/cm)	40.2	67.0	45.9	61.4	22.9	28.4	49.7	17.8	69.9	\	\	\	\
K <sup>+</sup> (mg/L)	190	287	242	228	113	148	195	67.6	324	259	270	266	\
Na <sup>+</sup> (mg/L)	8285	11700	8650	12000	4520	6070	9730	3370	13600	12535	9000	9852	\
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	238	606	356	601	248	229	556	171	853	370	694	450	\
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	42.2	83.5	53.4	59.5	31.7	36.8	61.4	23.2	101.0	65.6	83.0	64.3	\
Ba <sup>2+</sup> (mg/L)	119	424	192	406	138	159	347	79	676	142	130	230	\
Sr <sup>2+</sup> (mg/L)	61.6	159.0	122.0	225.0	71.4	56.5	189.0	53.2	14.8	68.9	96.8	104.0	\
总铁 (mg/L)	0.3	16.9	1.4	12.7	1.0	24	39.4	17.5	8.1	N.D.	21.5	24.1	≤0.3
总硅 (mg/L)	18.7	11.8	17.4	69.2	5.8	8.3	28.2	126.0	14.8	30.3	85.0	34.0	\
Br <sup>-</sup> (mg/L)	93.8	157.0	74.3	136.0	38.2	61.8	113.0	41.1	178.0	82.3	156.4	101.0	\
总碱度 (mg/L)	460	100	500	435	442	478	533	561	205	335	354	545	\
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	377	82	410	356	363	392	437	460	168	\	\	\	\
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	12200	22900	14200	21200	6760	8490	16200	4850	26700	15042	16393	19627	≤250
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	0.12	0.12	0.39	0.41	0.68	2.16	1.45	0.13	1.36	32.88	193.10	\	\
F <sup>-</sup> (mg/L)	N.D.	N.D.	0.041	0.016	0.056	0.090	0.343	N.D.	1.200	16.000	N.D.	\	\
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	N.D.	N.D.	0.317	N.D.	0.737	15.630	N.D.	N.D.	33.800	29.360	56.500	N.D.	≤250
TDS (mg/L)	22200	37900	25900	35700	12900	16800	29000	9860	43500	30972	29409	30983	\
TSS (mg/L)	61	416	154	173	22	712	244	398	272	95	9	74	\

### (3) 四川省返排液水样水质

采集了川南页岩气田钻井液（包括油基和水基）、钻井废水、压裂液（包括滑溜水和聚合物类）、压裂返排液样品，参照《污水综合排放标准（GB8978-1996）》中的污染因子要求，结合钻井液及压裂液的特征污染物，综合考虑生物毒性和天然放射性、二噁英等因素，对采集的样品进行全面监测。

将监测结果按常规水质因子、重金属、有机物污染物、特征污染物、生物毒性、天然放射性等类别进行分类，分别与《污水综合排放标准》（GB8978-1996）一级标准、《地表水环境质量标准（GB3838-2002）》III类水域标准、《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》（DB51/2311-2016）城镇污水处理厂排放标准、天然放射性背景值进行比对；并分析主要污染物的变化规律，结合成熟的污水处理工艺，对页岩气开采废水污染物排放能否满足“确保区域地表水环境质量及用水安全”要求进行研究，结果如下：

#### ① 常规水质因子监测结果及分析

常规水质因子监测结果如表 4-6 所示，水基钻井液、压裂液、钻井废水、压裂返排液中的色度、SS、COD、BOD<sub>5</sub>、NH<sub>3</sub>-N、T-N、T-P 等因子浓度超过《污水综合排放标准》（GB8978-1996）一级标准。

水基钻井液和钻井废水中 pH 值超标。水基钻井液和压裂液中动植物油因子超标。水基钻井液中 S<sup>2-</sup>因子超标，水中硫化物含量可高达 100 mg/L，在酸性或中性 pH 环境下，H<sub>2</sub>S 可能逸散至大气中，对人体和环境造成危害。滑溜水压裂液中石油类、Ar-OH、LAS 等因子超标，钻井废水中 F 因子浓度满足《污水综合排放标准》（GB8978-1996）一级标准，但超过《地表水环境质量标准（GB3838-2002）》III类水域标准。

#### ② 重金属因子监测结果及分析

重金属因子监测结果如表 4-7 所示，油基钻井液中 Hg、As 因子浓度超过《污水综合排放标准》（GB8978-1996）一级标准，水基钻井液中 As 因子超标；而钻井废水中 Hg、As 因子超标，且与钻井液相比浓度呈下降趋势，可以推断钻井废水中 Hg、As 因子超标原因为钻井液带入。钻井废水中 Pb、Zn、Mn、Ni、Cu 等因子超过《污水综合排放标准》（GB8978-1996）一级标准，但钻井液的相应因子不超标；钻井废水中 Cd、TCr、Fe 虽不超标，但与钻井液相比浓度呈上升趋势；可以推断钻井废水中 Pb、Cd、TCr、Ni、Zn、Mn、Cu、Fe 等因子超标或浓度增加的原因为地层溶出。

压裂液中仅 As 因子浓度超过《污水综合排放标准》（GB8978-1996）一级标准，Pb、Cd、Cr<sup>6+</sup>、Ba 等因子浓度超过《地表水环境质量标准（GB3838-2002）》III类水域标准；压裂返排液中 Pb、Ba、V 因子浓度超过《地表水环境质量标准（GB3838-2002）》III类水域

标准。根据压裂液与压裂返排液中各因子浓度的变化趋势可以推断，压裂返排液中 As、Cr<sup>6+</sup>、Ni、Zn、Ba、V 的来源为压裂液带入；Pb、Cd、Mn、Fe 超标或浓度增加原因为地层溶出。

表 4-6 常规水质因子监测结果

	pH	色度	SS	COD	BOD <sub>5</sub>	NH <sub>3</sub> -N	T-N	T-P	动植物油	石油类	S <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	元素 P	Ar-OH	LAS
水基钻井液	10.2	256	-	1.08×10 <sup>5</sup>	410	1110	2160	66.9	20	4.51	18.7	0.88	-	0.047	ND
滑溜水压裂液	7.14	64	1289	1470	-	46.19	102.6	0.21	22.6	112	0.03	0.8	ND	0.563	8.58
聚合物压裂液	6.94	32	-	1110	76.3	-	-	0.97	-	3.02	-	0.97	-	-	-
钻井废水	12.5	128	6400	3470	290	895	1960	19.6	ND	2.61	16.9	1.52	-	0.038	0.053
压裂返排液	7.56	128	350	281	161	86.1	103	0.58	0.13	3.75	0.026	0.95	ND	0.029	0.12
标准值 1	6-9	50	70	100	20	15			10	5	1	10	0.1	0.5	5
标准值 2						1.5	10	0.3							
标准值 3	6-9			20	4	1	1	0.2		0.05	0.2	1		0.005	0.2

备注 1: 单位-除 pH 外, 其余指标单位均为 mg/L  
 备注 2: 标准值 1 《污水综合排放标准》GB8978-1996 一级标准  
 标准值 2 《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》DB51/2311-2016 城镇污水厂排放标准  
 标准值 3 《地表水环境质量标准》GB3838-2002III 类水域标准

表 4-7 重金属因子监测结果

	Pb	Cd	Hg	As	Cr <sup>6+</sup>	T-Cr	Zn	Mn	Se	Ba	Ni	Cu	V	Bi	Fe
水基钻井液	0.26	0.013	0.024	8.89	ND		0.62	0.72			0.21	0.21			16.9
油基钻井液	0.12	0.028	0.083	11.1	ND		0.63	0.88			0.21	0.22			16.5
滑溜水压裂液	0.077	0.05		0.71	0.314		0.13	0.48		66.9	0.29		2040		
聚合物压裂液					ND			0.1							1.27
钻井废水	1.93	0.048	0.082	0.64	ND	8.42	26	452			1.27	190			17.3
压裂返排液	0.69	0.076	0.0001	0.27	0.004	0.05	ND	2.49	ND	194	0.02	0.04	0.015	ND	111
标准值 1	1	0.1	0.05	0.5	0.5	1.5	2	2	0.1		1	0.5		0.005	
标准值 2	1	0.1	0.05		0.5	1.5	2	2	0.1		1	0.5		0.01	
标准值 3	0.05	0.005	0.0001		0.05		1		0.01	2		1	1		

备注 1: 单位-除 pH 外, 其余指标单位均为 mg/L  
 备注 2: 标准值 1 《污水综合排放标准》GB8978-1996 一级标准  
 标准值 2 《四川省岷江、沱江流域水污染物排放标准》DB51/2311-2016 城镇污水厂排放标准  
 标准值 3 《地表水环境质量标准》GB3838-2002III 类水域标准

### ③ 有机污染物因子监测结果及分析

采用气相色谱-质谱（GC-MS）对所采集的压裂液及压裂返排液样品中的有机物进行分析，并通过 NIST MS-search 2.0 质谱数据库解析谱图。其结果如图 4-1 所示，详细有机物信息如表 4-8 所示。共检测到的 34 种匹配度超过 80% 的有机污染物因子中，仅甲醛、苯胺、对硫磷、五氯酚及五氯酚钠、AOX、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚、TOC、甲醇等 9 项因子可以检出，其余因子均低于检出限。参照《地表水环境质量标准（GB3838-2002）》集中式饮用水水源地特定项目标准限值，仅有滑溜水样品检出的因子中甲醛、五氯酚及五氯酚钠、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚等 4 项监测值高于该标准限值。

为深入了解压裂返排液中是否含持久性有机污染物，本次研究对其进行了二噁英含量监测，结果为 3.8 pg TEQ/L。《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571-2015)规定的二噁英类污染物排放限值为 300pg TEQ/L，《制浆造纸工业污染物排放标准》(GB3544-2008)规定的二噁英类污染物排放限值为 30pg TEQ/L。

分析认为，所有检出的有机污染物在地层中自然存在的可能性极小，其来源应为钻井液、压裂液配制过程中直接或间接加入。虽然含量水平均极低，但均有不同程度的毒性，如不能有效去除，进入环境可能会造成严重的不利影响。检出的有机物毒理性质详见表 4-9。

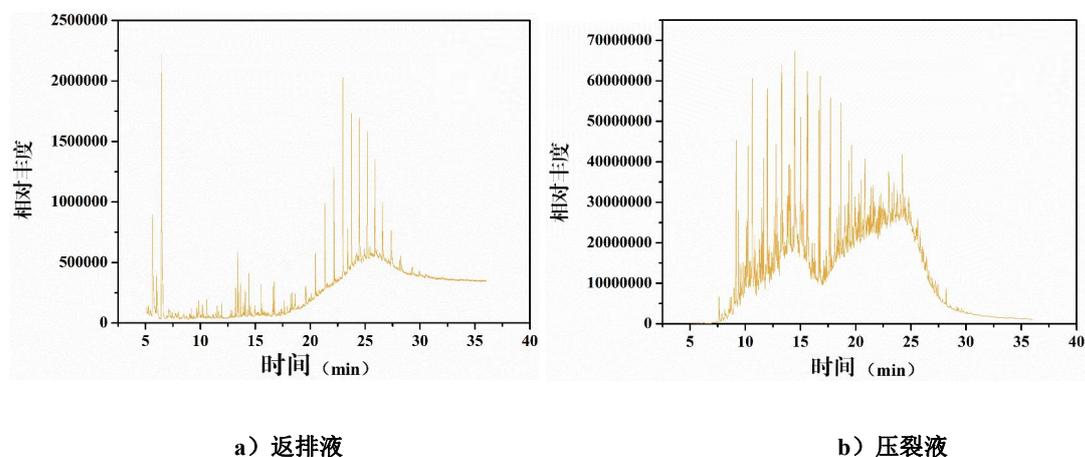


图 4-1 样品 GC-MS 色谱图

表 4-8 有机污染物因子监测结果

监测项目	甲醛	苯胺	硝基苯	烷基汞	苯并[a]芘	对-硝基氯苯	2,4-二硝基氯苯	乐果	对硫磷	甲基对硫磷	马拉硫磷	五氯酚及五氯酚钠	AOX (以 Cl 计)	三氯甲烷	四氯化碳
滑溜水压裂液	5.21	0.03L	5.0×10 <sup>-5</sup> L		1.6×10 <sup>-6</sup> L	5.0×10 <sup>-5</sup> L	4.0×10 <sup>-5</sup> L	6.8×10 <sup>-4</sup>	1.3×10 <sup>-3</sup>	4.2×10 <sup>-4</sup> L	6.4×10 <sup>-4</sup> L	0.386		1.4×10 <sup>-3</sup> L	1.5×10 <sup>-3</sup> L
压裂返排液	0.13	0.05	5.0×10 <sup>-5</sup> L	1.0×10 <sup>-5</sup> L	1.6×10 <sup>-6</sup> L	5.0×10 <sup>-5</sup> L	4.0×10 <sup>-5</sup> L	5.7×10 <sup>-4</sup> L	5.4×10 <sup>-4</sup> L	4.2×10 <sup>-4</sup> L	6.4×10 <sup>-4</sup> L	5.5×10 <sup>-3</sup> L	1.7	1.4×10 <sup>-3</sup> L	1.5×10 <sup>-3</sup> L
标准值监测	0.9	0.1	0.017	1.0×10 <sup>-6</sup>	2.8×10 <sup>-5</sup>		0.5	0.08	0.003	0.002	0.05	0.009		0.06	0.002
监测项目	三氯乙烯	四氯乙烯	苯	甲苯	氯苯	1,2-二氯苯	1,4-二氯苯	间-甲酚	2,4-二氯苯酚	2,4,6-三氯苯酚	邻苯二甲酸二丁酯	邻苯二甲酸二辛酯	丙烯腈	总有机碳 (TOC)	甲醇
滑溜水压裂液	1.2×10 <sup>-3</sup> L	1.2×10 <sup>-3</sup> L	1.4×10 <sup>-3</sup> L	1.4×10 <sup>-3</sup> L	1.0×10 <sup>-3</sup> L	8.0×10 <sup>-4</sup> L	8.0×10 <sup>-4</sup> L	2.5×10 <sup>-3</sup> L	7	1.3	1.0×10 <sup>-4</sup> L	2.0×10 <sup>-4</sup> L	5.1×10 <sup>-4</sup> L		
压裂返排液	1.2×10 <sup>-3</sup> L	1.2×10 <sup>-3</sup> L	1.4×10 <sup>-3</sup> L	1.4×10 <sup>-3</sup> L	1.0×10 <sup>-3</sup> L	8.0×10 <sup>-4</sup> L	8.0×10 <sup>-4</sup> L	2.5×10 <sup>-3</sup> L	5.5×10 <sup>-3</sup> L	6.0×10 <sup>-3</sup> L	1.0×10 <sup>-4</sup> L	2.0×10 <sup>-4</sup> L	5.1×10 <sup>-4</sup> L	31.7	9.3
标准值	0.07	0.04	0.01	0.7	0.3	1.0	0.3		0.093	0.2	0.003		0.1		
监测项目	水合肼	吡啶	苯酚	多氯联苯	二噁英 pg TEQ/g (L)		注 1:单位 mg/L 备注 2:标准值参照《地表水环境质量标准》GB3838-2002 中集中式饮用水水源地特定项目标准限值								
滑溜水压裂液	3.0×10 <sup>-3</sup> L	0.031L	0.0908	2.2×10 <sup>-6</sup> L											
压裂返排液	3.0×10 <sup>-3</sup> L	0.031L	2.5×10 <sup>-3</sup> L	2.2×10 <sup>-6</sup> L	3.8										
标准值	0.01	0.2		2.5×10 <sup>-5</sup>											

表 4-8 有机物毒理性质

因子	毒性性质
甲醛	急性毒性 LD <sub>50</sub> ：800 mg/kg（大鼠经口），2700 mg/kg（兔经皮）；LC <sub>50</sub> ：590 mg/m <sup>3</sup> （大鼠吸入）；人吸入 60~120 mg/m <sup>3</sup> 发生支气管炎、肺部严重损害，人吸入 12~24 mg/m <sup>3</sup> 鼻、咽黏膜严重灼伤、流泪、咳嗽；人经口 10~20mL 致死。
五氯酚	属中等毒性。中毒后因交热和心力衰竭可引起死亡，皮肤接触有明显的刺激作用。急性毒性 LD <sub>50</sub> 50 mg/kg(大鼠经口)；105 mg/kg(大鼠经皮)；78 mg/kg(1% 橄榄油液)(大鼠经口)；70 mg/kg(5%橄榄油液)(兔经口)；人经口最低致死剂量 29mg/kg。五氯酚有蓄积作用，它在生物中富集浓度远远超过它在水中的浓度。在高有机质含量的酸性土壤或沉积物上具有很高的吸附性。致癌性：小鼠皮下肝癌。在通常条件下，不被氧化，也难于水解，但容易光解和被生物降解。在土壤悬浮溶液中，五氯酚在 47 天内 100%地发生了环的分裂，放出二氧化碳。
2,4-二氯苯酚	对人的皮肤和眼睛有刺激性，其尘埃对人的呼吸系统也有刺激性。属较低毒性物质，老鼠急性口服 LD <sub>50</sub> 为 0.58 g/kg。具有腐蚀性，能引起烧伤。
2,4,6-三氯苯酚	口服有毒。对眼睛及皮肤有刺激性。对机体有不可逆损伤的可能性；对水生生物有极高毒性，可能对水体环境产生长期不良影响
二噁英	<p>环境二噁英类主要以混合物的形式存在，在对二噁英类的毒性进行评价时，国际上常把各同类物折算成相当于 2, 3, 7, 8-TCDD 的量来表示，称为毒性当量，简称 TEQ)。2, 3, 7, 8-四氯-二苯并-对-二噁英(2, 3, 7, 8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, 2, 3, 7, 8-TCDD)的毒性最强，相当于氰化钾(KCN)的 1000 倍，是迄今为止化合物中毒性最大且含有多种毒性的物质之一。</p> <p>急性毒性：LD<sub>50</sub>22.5 μg/kg(大鼠经口)；114 μg/kg(小鼠经口)；500 μg/kg(豚鼠经口)</p>

#### ④ 特征污染物监测结果及分析

根据配制钻井液、压裂液的主要原辅料组分以及考虑地层物质溶出，确定氯化物、溴化物、硝酸盐、硫酸盐、总硅、钠、钾、钡、锶、钙、镁、铁、硼、溴等特征污染物进行监测。特征污染物监测结果如表 4-10 所示，监测结果表明，钻井液、压裂液、压裂返排液均呈现高盐（K、Na、Ca、Mg、Ba、Sr、Fe、Cl、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Br<sup>-</sup>）和高硅、硼特征，其来源既有原辅料带入，又有地层溶出。我国和四川污水排放标准中，虽然没有总硬度方面的规定，但《四川省水污染物排放标准》（DB 51/190-93）一级标准限定 Ba<sup>2+</sup>最高允许排放浓度在 2.0 mg/L。此外，《工业盐》（GB/T 5462-2015）中对日晒工业盐的水不溶物、钙镁离子总量和硫酸根离子做出了规定，分别应低于 0.40、0.60 和 1.00 g/100 g；《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》（GB 5085.3-2007）中对钡也有明确限制，规定浸出液中浓度不得超过 100 mg/L。氯化物、硝酸盐、硫酸盐、铁等 4 项因子的排放限值在《地表水环境质量标准（GB3838-2002）》中也有明确规定，其余指标均无标准限值。

#### ⑤ 天然放射性水平监测结果及分析

采用《污水综合排放标准》（GB8978-1996）一级标准和四川省土壤中、主要水系江河水中、主要泉水中环境天然放射性背景值调查结果与监测结果进行对比分析。天然放射性水平监测结果如表 4-11 所示，压裂液和压裂返排液总α监测值总体出现超过排放标准的现象，总β监测值均远低于排放标准限值，且低于土壤背景值。压裂液和压裂返排液相比，其中天然放射性总α、总β处于同一水平，无明显增加；γ核素方面，与土壤背景值对比，压裂返排液中的 <sup>238</sup>U、<sup>232</sup>Th、<sup>226</sup>Ra 监测值均属正常背景值范围；<sup>40</sup>K 监测值呈现偏高的趋势，且有样品超出正常背景值范围。与江河水和泉水背景值对比，所有样品的 <sup>238</sup>U、<sup>232</sup>Th 监测值均超出背景值范围，部分样品 <sup>40</sup>K 监测值超出背景值范围，所有样品的 <sup>226</sup>Ra 监测值均属正常背景值范围。

本次监测结果与土壤天然放射性背景值相比较，所测样品并未出现高 <sup>238</sup>U 监测值，而四川盆地及周缘志留系龙马溪组地层本身具有高 <sup>238</sup>U 特点，可以推断，页岩气开采所使用的钻井液和压裂液等未导致龙马溪组高铀地层中的 <sup>238</sup>U 大量溶出。由于地层钾盐含量较高和钾盐的高溶解性，导致出现 <sup>40</sup>K 呈现偏高的趋势和部分样品超出正常土壤背景值范围的现象；<sup>40</sup>K 可以自发通过β衰变生成 <sup>40</sup>Ar 和 <sup>40</sup>Ca，放出β射线和γ射线，而压裂液和压裂返排液中总α、总β水平无明显增加，表明 <sup>40</sup>K 的溶出不会无限增加，而会受钾盐的溶解度限制处于一定的范围，但此范围可能会超出背景值范围。

所有样品的 <sup>238</sup>U、<sup>232</sup>Th 监测值和部分样品 <sup>40</sup>K 监测值均超出主要江河水和泉水背景值范围，说明页岩气开采产生的压裂返排液如果直接外排，可能造成受纳水体总α、<sup>238</sup>U、<sup>232</sup>Th、

<sup>40</sup>K 水平明显增加。

表 4-10 特征因子监测结果

	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Si	Na	K	Ba	Sr	Ca	Mg	Fe	B
水基钻井液	6.07×10 <sup>4</sup>			72		2860	3000		1.24	4.08×10 <sup>4</sup>	3.83×10 <sup>4</sup>		
油基钻井液						1.79	1.88		1.25	380	267		
滑溜水压裂液	2.08×10 <sup>4</sup>	ND	ND	282		3.32	8.17		47	382	30.2	15	
聚合物压裂液	2.35×10 <sup>4</sup>	ND	ND	134		2.49	0.51		ND	386	334		
钻井废水	5.24×10 <sup>4</sup>			55.9		3090	3740		0.23	2.58×10 <sup>4</sup>	2.62×10 <sup>4</sup>		
压裂返排液	1.74×10 <sup>4</sup>	91.4	6.5	19.8	110	9400	1020	194	144	1730	442	111	37.5
标准值 1	300												
标准值 2	250		10	250								0.3	
标准值 3	250		10	250				0.7				0.3	0.5

备注 1: 单位除 pH 外, 其余指标单位均为 mg/L  
 备注 2: 标准值 1《四川省水污染物排放标准》DB51/190-93 一级标准  
 标准值 2《地表水环境质量标准》GB3838-2002III 类水域标准  
 标准值 3《生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006)》

表 4-11 天然放射性水平监测结果 (Bq/L)

	总α	总β	<sup>238</sup> U	<sup>232</sup> Th	<sup>226</sup> Ra	<sup>40</sup> K
水基钻井液			118.6	100.9	85.4	869.5
油基钻井液			61.9	8.61	33.9	119.2
滑溜水压裂液	3.62	2.8				
聚合物压裂液	<LLD	1.1				
压裂返排液	5.46	4.38	97	44.7	43.3	2212
土壤背景值		253~1551.7	8.3~66.5	14.8~54.3	18.6~92.3	118~1227
江河水背景值			<LLD~6.3	0.029~5.7	0.5~58	2.9~1840
泉水背景值			0.03~3.0	0.054~1.4	0.5~5940	14~1830
污水综合排放标准	1	10				

## ⑥ 急性毒性试验结果及分析

为满足“确保区域地表水环境质量及用水安全”的要求，采用急性毒性-发光细菌法和工业废水的试验方法-鱼类急性毒性试验法对水基钻井液、油基钻井液、压裂液、钻井废水和压裂返排液进行了急性毒性试验，试验结果分别如表 4-12、4-13 所示。鱼类急性毒性试验结果表明所测样品均有高、中、低不同程度的毒性，压裂返排液的毒性程度明显低于其他样品；急性毒性-发光细菌法试验结果为除压裂返排液和 1 个压裂液样品外，其余均有不同程度的毒性。

结合贺美等<sup>[2]</sup>开展的“页岩气压裂返排液的水生生态毒性效应研究”课题，采集国家级页岩气示范区涪陵页岩气开采区的压裂返排液样品，采用藻类生长抑制试验和大型溞急性毒性试验等方法，利用藻类、溞类等国际公认的标准毒性试验生物探究了压裂返排液的污染物混合体系对环境产生的水生生态毒性效应，试验结果参照美国环境保护局的工业废水 TUa 生物毒性分级标准进行比对，结论为采集的压裂返排液样品均具有不同程度的毒性。该课题还综合考虑压裂返排液的理化指标，研究了重金属、有机物、阴阳离子等理化指标对压裂返排液水生生态毒性效应的影响。研究认为，压裂返排液中的重金属、有机物、阴阳离子与其藻类综合毒性无显著相关性；但 Li、V、Cu、Ga、Rb、Ba 等重金属及 Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>等阴阳离子对压裂返排液的综合毒性有显著影响。

由于水基钻井液、油基钻井液、压裂液、钻井废水和压裂返排液具有相似的特性，因此认为，钻井液、压裂液及压裂返排液均有一定程度的生物急性毒性。

---

<sup>[2]</sup> 贺美,陈文杰,田磊,等.页岩气压裂返排液的水生生态毒性效应研究[J].生态毒理学报,2017,12(2): 108-119.

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/145012021110011112>